



TITLE:

11)ナノ構造をした物質系の光物性  
・超高速レーザー分光: ナノ光学物  
性の創製に向けて(第42回 物性若手  
夏の学校(1997年度))

AUTHOR(S):

中村, 新男

---

CITATION:

中村, 新男. 11)ナノ構造をした物質系の光物性・超高速レーザー分光: ナノ光学物性の創製に向けて(第42回 物性若手夏の学校(1997年度)). 物性研究 1997, 69(3): 441-453

ISSUE DATE:

1997-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96231>

RIGHT:

## ナノ構造をした物質系の光物性・超高速レーザー分光 －ナノ光学物性の創製に向けて－

名古屋大学 理工科学総合研究センター、工学研究科 中村 新男

### 1. はじめに

2種類の半導体をナノスケールで交互に積層させた量子井戸構造が提唱されてから既に約25年になるが、最近では、超薄膜構造からさらに微小な構造をした量子細線、量子ドットへと研究は発展している。図1に示されるように、マクロな大きさをもつバルク半導体では、電子、正孔の運動は3次元的であり、状態密度はエネルギーの平方根に比例する。GaAs、AlGaAsなどの2種類の半導体の超薄膜を積層した量子井戸構造では、超薄膜に垂直な方向で電子や正孔は閉じ込められるのでその電子状態は2次元的な性質を示す。このときの閉じ込め効果は、量子力学の演習問題でよく知られた“一次元井戸型ポテンシャル”あるいは“クローニヒ・ペニーモデル”の問題として扱われる。このような超薄膜を、電子線リソグラフィなどの方法で一方向に切り刻んだ場合、“線”状の量子井戸構造がつくられ、電子、正孔が2方向から閉じ込められる量子細線となる。さらに、この量子細線を切り刻んだ場合ナノメートルサイズの箱となり、電子、正孔は3方向から閉じ込められる“0次元系”となる。このような空間が制限された系では、電子同士や素励起間の相互作用をサイズによって変えることができるので、半導体ばかりではなく金属や磁性体でも興味ある物性を示すことが期待される。また、走査トンネル顕微鏡や走査型近接場光学顕微鏡などのナノプローブ技術を用いることによって、ナノスケールの物質の構造を観察したり、一つの量子細線や量子ドットを選び出してその光物性を調べることが可能になってきている。

一方、チタンサファイアレーザーなどの新しいパルスレーザーの出現によって、フェムト秒 ( $10^{-15}$  s) という単位で呼ばれる時間領域で起こる現象の研究が大きな進展を見せている。レーザー光のパルス幅が格子振動の一周期より短くなるので、電子が格子振動と相互作用をする様子や励起状態のコヒーレンスの緩和現象などを直接観測することができるようになった。

講義では、ナノ構造の物質系で現れる量子サイズ効果、光の吸収、発光スペクトルなどの線形な光学

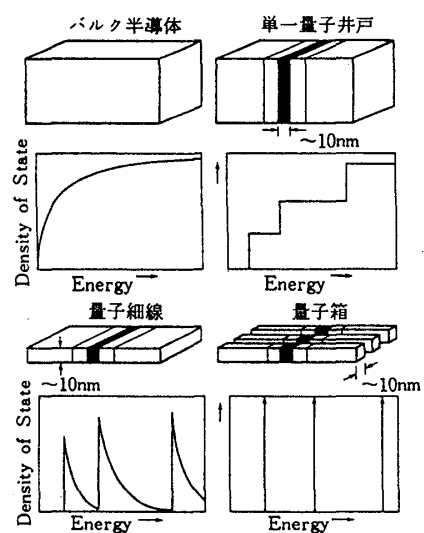


図1 ナノメートル構造半導体と状態密度

応答、強いレーザー光に対する非線形光学効果およびフェムト秒レーザーを用いることによって観ることができる超高速現象について述べる。また、ナノスケールの構造を持つ物質系とナノスケールの分光法との組み合わせで展開される「ナノ光学物性」の将来について述べたい。

## 2. 量子サイズ効果

バンドギャップの大きな物質中や真空中に置かれた半導体に光を照射すると電子と正孔が励起されるが、これらの電子と正孔はマトリックスのつくる深いポテンシャルに閉じ込められる。ここでは、3次元的なポテンシャルによる閉じ込め効果を中心に考察する。光励起された電子と正孔に対するハミルトニアンは、次式で書かれる[1]。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\kappa_o |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} + V_e(\mathbf{r}_e) + V_h(\mathbf{r}_h) \quad (1)$$

ここで、 $m_e$ ,  $m_h$ ,  $\mathbf{r}_e$ ,  $\mathbf{r}_h$ は、電子、正孔の有効質量と座標を表し、 $V_e(\mathbf{r}_e)$ ,  $V_h(\mathbf{r}_h)$ は、電子と正孔に対する閉じ込めポテンシャルである。 $\kappa_o$ は静的誘電定数を示し、第3項は電子と正孔間のクーロン相互作用を表す。閉じ込めポテンシャルがゼロの場合、上式は励起子のハミルトニアンに相当し、光励起された電子と正孔は水素原子様の束縛状態を形成する。閉じ込めポテンシャルが球形で、無限大である場合には、(1)式のハミルトニアンに対するシュレーディンガー方程式からナノ結晶の半径 $R$ と励起子の有効ボーア半径 $a_B$ との大小関係により、次のようなエネルギー固有値が求められる。

(1)  $R/a_B < 2$  の場合

励起子を形成する電子と正孔間クーロンポテンシャルに比べて、閉じ込めエネルギーが十分に大きくなるので、クーロン相互作用を無視することができる。従って、伝導帯の電子と価電子帯の正孔は独立に閉じ込められるので、電子-正孔対のエネルギーは、次式で表される。

$$E_{ln} = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \Psi_{ln}^2 \quad (2)$$

ここで、 $E_g$ はバルク結晶のバンドギャップエネルギー、 $\hbar$ はプランク定数、 $\mu$ は還元質量( $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$ )である。また、 $\Psi_{ln}$ はベッセル関数の根であり、最低状態では、 $\Psi_{01} = \pi$ となる。

(2)  $R/a_B > 4$  の場合

この領域では、閉じ込めエネルギーが電子-正孔間のクーロンエネルギーに比べて小さくなるので、励起子の重心運動が閉じ込められる。

励起子の最低エネルギーは、

$$E_l = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad (3)$$

与えられる。ここで、 $E_{ex}$ は励起子の結合エネルギー、 $M$ は並進質量( $M=m_e+m_h$ )である。

### 3. 光と物質との相互作用

閉じ込め効果のある系では、“光学効果”が強くなるという特徴があり、発光の効率や非線形感受率の増大効果が現れることが最近の研究から明らかになっている。ここでは、光に対する線形及び非線形応答について考察する。

#### 3. 1 線形光学応答

量子構造中に閉じ込められた電子の“バンド間”遷移確率は、摂動論を用いて計算することができる。フェルミの黄金律により、遷移レートは

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{f,i} |\langle f | H_I | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \quad (4)$$

である。ここで、 $i$ 、 $f$ はエネルギー $E_i$ と $E_f$ をもつ遷移の始状態と終状態であり、 $H_I$ は相互作用ハミルトニアンである。電気双極子遷移の場合には、光の電場を $\mathbf{E}$ 、電子の変位を $\mathbf{r}$ として $H_I = -e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}$ である。光学遷移の強さは、次式で定義される振動子強度で表される。

$$f = \frac{2m\omega}{\hbar} |\langle f | \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2 \quad (5)$$

ここで、 $\boldsymbol{\eta}$ は入射した光の偏光ベクトルである。

この振動子強度は、 $\omega_j$ を状態 $j$ への遷移周波数、 $\gamma_j$ をダンピング定数として、誘電関数や分極率と次の関係式で結ばれている。

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= 1 + 4\pi\chi^{(1)}(\omega) \\ &= 1 + \sum_j \frac{4\pi e^2}{m} \frac{f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\gamma_j\omega} \end{aligned} \quad (6)$$

2つの状態間の光学遷移エネルギーとその“強さ”は、吸収スペクトルを測定することによって知ることが出来るが、吸収スペクトル $\alpha(E)$ をエネルギーに関して積分したものは、振動子強度に比例している。即ち、

$$\int_{line} \alpha(E) dE = \frac{\pi e^2 \hbar}{mnc} f \quad (7)$$

であり、 $n$ は屈折率である。

光励起された電子と正孔は水素原子的な束縛状態をつくって励起子として結晶中を動き回る。バルク結晶の場合、単位胞あたりの励起子振動子強度は、単位胞の体積を $v$ 、 $|\langle u_c | \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r} | u_v \rangle|$ を伝導帯と価電子帯の遷移行列要素として次式で与えられる[2]。

$$f_o = \frac{2m\omega}{\hbar} |\langle u_c | \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r} | u_v \rangle|^2 \times \frac{v}{\pi a_B^3} \quad (8)$$

この振動子強度は、励起子のボーア半径の3乗、即ち、励起子が広がっている領域の体積に逆比例しているので、ボーア半径の小さい励起子ほど振動子強度は大きくなる。これは、同じ位置で電子と正孔を見出す確率が高いからである。GaAsやCdSなどの直接遷移型半導体の振動子強度は、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ である。ここで、単位胞の体積あたりの振動子強度は、上式を体積 $v$ で割ったものに相当する。

### 3. 2 巨大振動子強度

電子と正孔が強く束縛されて、水素原子的な離散的準位を形成したときに振動子強度がその準位に集中することがわかったが、量子サイズ効果がある系では、さらに、それが増大することが期待される。2次元的な量子井戸構造の場合、2次元励起子のボーア半径 $a_{2D}$ を用いると、単位面積あたりの励起子振動子強度は、

$$f_o = \frac{2m\omega}{\hbar} \left| \langle u_c | \eta \cdot r | u_v \rangle \right|^2 \times \frac{1}{\pi a_{2D}^2} \quad (9)$$

となる[3]。理想的な2次元系の励起子の結合エネルギーは、3次元の場合のその4倍になるので、ボーア半径は $a_B/4$ になるとすると、2次元励起子の振動子強度はボーア半径を $a_B$ とした場合に比べ、16倍に増大する。

ナノ結晶や量子ドットに閉じ込められた励起子の場合、励起子はその空間的に制限された領域全体でコヒーレントな状態になれるので、電子分極のコヒーレントな振動がその領域に生ずる結果、振動子強度は閉じ込めのサイズに依存する。閉じ込め励起子の波動関数を $\psi(r, r, 0)$ とすると、ナノ結晶あたりの振動子強度 $f_x$ は次式のように書かれる[1]。

$$f_x = \pi a_B^3 \left| \int \psi(r, r, 0) d^3r \right|^2 f_o / v \quad (10)$$

半径が $R$ の球形無限大ポテンシャルに励起子の重心運動が閉じ込められた場合には、最低励起状態への遷移の双極子モーメントは、

$$\langle \psi_e | \eta \cdot r | \psi_g \rangle = \mu_{cv} \phi_{1s}(0) 2\sqrt{2} / \pi R^{3/2} \quad (11)$$

で与えられる[4]。ここで、 $\mu_{cv}$ は、価電子帯と伝導帯間の遷移の双極子モーメント、 $\phi_{1s}(0) = 1/\sqrt{\pi a_B^3}$ は、励起子波動関数の原点における値である。従って、振動子強度は

$$f_x = \frac{2m\omega}{\hbar} \left| \mu_{cv} \phi_{1s}(0) \right|^2 \frac{8}{\pi} R^3 = \frac{8}{\pi} \frac{R^3}{v} f_o \quad (12)$$

となる。ナノ結晶あたりの振動子強度は半径の3乗、即ち、体積に比例して増大することになる。このような励起子の広がりの体積に依存した振動子強度を巨大振動子強度と呼び、半導体中の不純物に捕らえられた束縛励起子の振動子強度の増大効果を説明するために、1962年にRashbaらによって提唱された概念である[5]。ナノ結晶中の励起子は、閉じ込めの外部ポテンシャルによって局在しているが、束縛励起子は不

純物のクーロンポテンシャルの作る中心力によって局在している。束縛励起子の広がりには自由に変えることは出来ないが、ナノ結晶のサイズは人工的に制御することが出来るので、バルク結晶に近づけることも可能である。しかし、(12)式で与えられる巨大振動子効果は結晶サイズが閉じ込め励起子の波動関数のコヒーレント長と光の波長より小さい場合に成り立つのであって、ミリメートルに近い大きさを持つような結晶で上記のことが成り立つわけではない。もし、そうであるならば、無限に大きい結晶では振動子強度は無限大になってしまい、物理的に不合理なことになる。このような長波長近似を越える領域の問題は非局所的光学応答理論を用いることによって解決される [6]。

光でつくられた励起子は光を放出して再び励起前の状態に戻る。この輻射レートは振動子強度に比例しているので、大きな振動子強度をもつ励起子の輻射寿命（輻射レートの逆数）は短い。輻射寿命  $\tau$  は、

$$\tau = \frac{3m_0c^3}{2e^2n\omega^2f_0} \quad (13)$$

と書かれるので、閉じ込め励起子の輻射寿命は次式で与えられる。

$$\tau_x = \frac{3m_0c^3}{16e^2n\omega^2f_0} \left( \frac{v}{R^3} \right) \propto \frac{1}{R^3} \quad (14)$$

輻射寿命は半径の3乗に比例して短くなることが予想される [4]。

### 3. 3 非線形光学応答

レーザー光などの強い光電場が照射された半導体や誘電体中には、高次の誘導分極が生じる。この電気分極  $P$  は、

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots \quad (15)$$

と書かれる。 $\chi^{(2)}E^2$ 以下の項を非線形分極の項と呼び、 $\chi^{(1)}$ は分極率、 $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ は、2次、3次の非線形感受率である。2次の非線形分極は、レーザー光の波長を1/2にする第2高調波発生や2つの異なる波長の光から、和の周波数の光や差の周波数の光を発生させる光混合を引き起こす。

光電場が3回作用したことによって生じる3次の非線形分極から、屈折率や吸収係数が光の強度に依存する非線形光学効果が現れる。3つの入射光の角振動数が $\omega$ に等しい場合は、特に、縮退4光波混合と呼ばれ、分極  $P^{(3)}$ は次式で書かれる。

$$P^{(3)} = \chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega) EE^* E \quad (16)$$

非線形感受率  $\chi^{(3)}$ を複素数で表した場合、その実部は強度に依存した屈折率変化を表し、虚部は吸収変化を表す。このとき、吸収係数と屈折率は、

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\omega \operatorname{Im} \chi^{(3)}}{\epsilon_0 n_0 c} |E(\omega)|^2 \quad (17)$$

$$n = n_0 + \frac{\text{Re}\chi^{(3)}}{2\epsilon_0 n_0} |E(\omega)|^2 \quad (18)$$

で与えられる。ここで、 $\chi^{(3)}$ の実部と虚部を、それぞれ、 $\text{Re}\chi^{(3)}$ 、 $\text{Im}\chi^{(3)}$ で表し、 $\alpha_0$ 、 $n_0$ は線形の吸収係数と屈折率、 $\epsilon_0$ 、 $c$ は真空の誘電率と光速である。このように、光自身によって、光に対する物質の性質を示す屈折率や吸収係数が変化することを利用して、光を制御するデバイスをつくることが可能である。これは、原理的には、光の周波数の領域で応答する超高速なデバイスになることが期待されるが、高次の効果を利用するので、非線形感受率の高い材料を用いることが必要不可欠になる。

閉じ込め効果を受けた最低状態の励起子は、あるサイズ以下の領域では2準位から成る原子系と見なすことができる。2準位モデルにおける非線形感受率は摂動論を用いて求められる。縮退4光波混合における3次非線形感受率を

$$p^{(3)}(\omega) = 1/2 \left[ \chi^{(3)}(\omega) E(\omega) E(\omega)^* E(\omega) \exp\{-i\omega t\} + c.c \right] \quad (19)$$

と定義すると、2準位間の縦緩和と位相緩和を考慮して、 $\chi^{(3)}(\omega)$ は次式で与えられる[4,7]。

$$\chi^{(3)}(\omega) = \frac{i|\mu_{eg}|^4 N}{2\hbar^3} \frac{T_1}{i(\omega_0 - \omega) + T_2^{-1}} \left[ \frac{1}{i(\omega_0 - \omega) + T_2^{-1}} + \frac{1}{i(\omega - \omega_0) + T_2^{-1}} \right] \quad (20)$$

ここで、 $T_1$ は縦緩和時間（励起状態の寿命）、 $T_2$ は位相緩和時間、 $N$ は2準位系の密度、 $\omega_0$ は2準位の遷移周波数（角振動数）である。上式から、光の振動数が励起子準位に近づいたときに非線形感受率が共鳴的に増大することが分かる。また、遷移の双極子モーメントが大きい、即ち振動子強度が大きい場合に、非線形感受率も大きくなる。

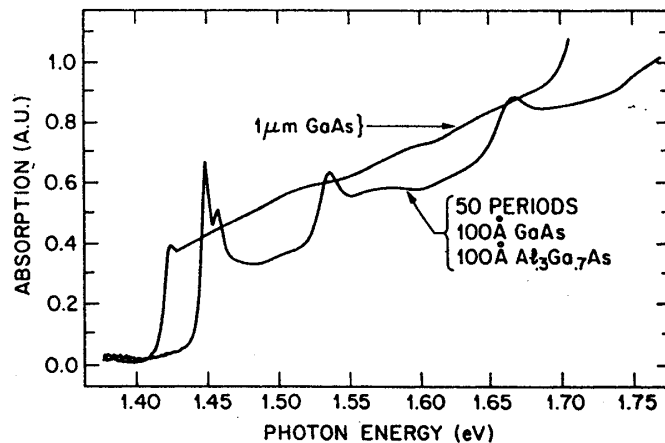


図2 バルクおよび多重量子井戸GaAsの吸収スペクトル（室温）

## 4. ナノ構造半導体が示す光物性

### 4. 1 閉じ込め効果：光吸収スペクトル

閉じ込め効果によるバンドギャップや励起子エネルギーのシフトは、吸収スペクトルから知ることができる。図2は、GaAs/AlGaAs量子井戸構造の室温における吸収スペクトルである[8]。GaAs薄膜の厚さが $1\ \mu\text{m}$ の場合に観測されるスペクトルは、バルク結晶のそれに相当し、バンドギャップのエネルギーから吸収が立ち上がる。量子井戸の場合、吸収端は高エネルギー側にシフトし、2次元励起子による鋭いピークが現れる。閉じ込めの量子数 $n$ が1から3に対応する吸収ピークが観測されている。

3次元的な球形ポテンシャルに閉じ込められた電子状態の例は、ガラスなどのマトリックスに埋め込まれた半導体のナノ結晶に見ることができる。図3は、CdSeナノ結晶の2Kにおける吸収スペクトルである[9]。矢印はバルク結晶のバンドギャップを示すが、半径が $6.8\text{nm}$ 以下では、吸収端は短波長側にシフトする。このブルーシフトは(2)式に従っている。また、 $12\text{nm}$ 以上の試料では、価電子帯のAバンド、Bバンドに関係した励起子の吸収ピークが観測され、励起子ボーア半径以上のナノ結晶では、励起子が存在することをこの結果は示している。励起子に対する閉じ込め効果は、ボーア半径が $0.68\text{nm}$ と相対的に小さいCuClナノ結晶で観測される。図4はCuClナノ結晶の77Kにおける吸収スペクトルである[10]。CuClでは、 $\Gamma_7$ と $\Gamma_8$ の価電子帯があるので、それぞれの価電子帯の正孔と伝導帯の電子から成る2種類の励起子( $Z_3$ と $Z_{12}$ 励起子)が存在する。2つの吸収ピークは、これらの励起子吸収に対応するが、そのエネルギーはバルク結晶の励起子エネルギーに比べ、高エネルギー側に移動している。この吸収エネルギーは、(3)式にほぼ従っており、励起子の重心運動の閉じ込め効果を示している。

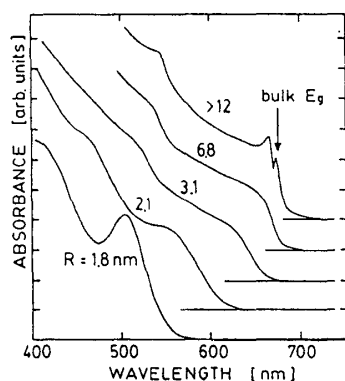


図3 2 KにおけるCdSeナノ結晶の吸収スペクトル。  
↓印はバルク結晶の吸収端を示す。

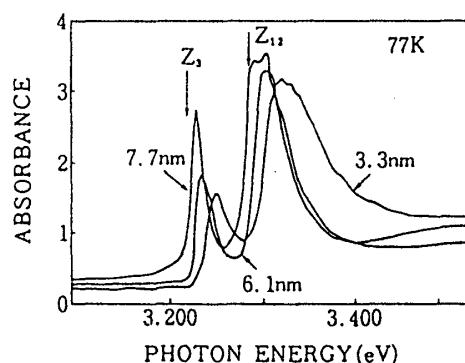


図4 CuClナノ結晶の吸収スペクトル(77K)。  
 $Z_3$ ,  $Z_{12}$ はバルク結晶の吸収端を示す。

### 4. 2 振動子強度の増大効果：励起子の超放射

重心運動が閉じ込められた励起子の巨大振動子強度は、励起子の発光寿命を測定することによって実験的に確かめることができる。CuClナノ結晶の発光寿命のサイズ依存性が図5である[11]。半径が $2.0\text{nm}$ の場合には発光寿命は約 $850\text{ps}$ であるが、大きくなると短くなり、 $7.7\text{nm}$ では約 $80\text{ps}$ になる。図中の実線ナノ結晶は(14)式から



予想される依存性であるが、実験はそれより低い  $R^{-2.1}$  依存性を示す。これは、現実のCuClナノ結晶ではポテンシャル障壁の高さが有限であることに起因する。発光波長よりも小さい容器中に原子を閉じ込めたとき、個々の原子の協力現象によって大きな減衰レートで光を放出するというDickの超放射が知られているが、このようなサイズに依存した発光寿命はそれと同様の現象である。

#### 4. 3 ナノ結晶の非線形光学応答

励起子が閉じ込められるCuClナノ結晶では、閉じ込め効果によって非線形性が増大するという興味ある現象が知られている。平均半径が3.3nmであるナノ結晶の吸収スペクトルと非線形感受率  $|\chi^{(3)}|$  の波長依存性を図6に示す[10]。吸収スペクトルには  $Z_3$  励起子によるピークが観測され、 $|\chi^{(3)}|$  は  $Z_3$  励起子吸収ピークで最大となり、測定された波長領域で2桁以上の大きな変化をする。この様な振舞いは、閉じ込め効果を受けた  $Z_3$  励起子準位に共鳴して  $|\chi^{(3)}|$  が増大したことを示している。

この共鳴条件下における  $|\chi^{(3)}|$  を測定し、 $|\chi^{(3)}|$  のサイズ依存性を調べた結果が、図7である[12]。半径が2nm以上では、 $\chi^{(3)}$  値は半径の約3乗に比例して増加するが、5nm以上では、 $\chi^{(3)}$  値は飽和し、さらには減少している。

3. 3 節の(20)式に示されるように、非線形感受率は縦緩和時間  $T_1$ 、横緩和時間  $T_2$  に依存するので、振動子強度（遷移の双極子モーメント）のサイズ依存性を知るためには、それらの緩和時間がナノ結晶のサイズにどのように依存するかを知る必要がある。(20)式から、入射光が励起子準位に共鳴している場合には、

$$\text{Im}\chi^{(3)} \propto \frac{|\mu_{eg}|^4 NT_1}{T_2^2} \propto \frac{f_x^2 NT_1}{\Gamma_h^2} \quad (21)$$

となり、共鳴の場合これは  $|\chi^{(3)}|$  に等しい。ここで、均一幅  $\Gamma_h$  は  $T_2$  の逆数である。ナノ結晶のサイズ分布に基づく不均一広がりがある場合、縮退4光波混合の測定におけるポンプ光によって、特定サイズのナノ結晶が選択的に励起されると考えてよい。このとき、ポンプ光に対する吸収係数を  $\alpha$  として、 $\alpha \Gamma_h \propto f_x N$  の関係があるので、 $|\chi^{(3)}|$  は、

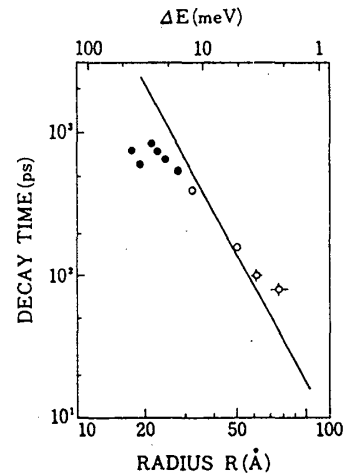


図5 励起子発光寿命のサイズ依存性。実線は輻射寿命の計算値。

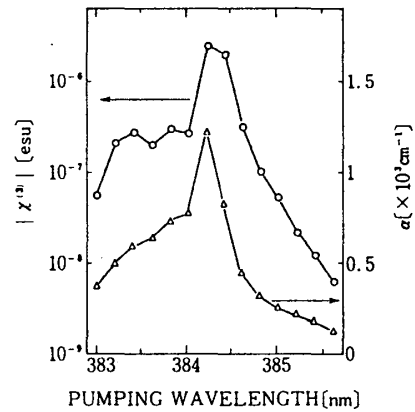


図6 80 KにおけるCuClナノ結晶の吸収係数と  $|\chi^{(3)}|$  の波長依存性。平均半径は3.3nm  $\Delta$ 印は吸収係数,  $\circ$ 印  $|\chi^{(3)}|$  を示す。

$$|\chi^{(3)}| \propto \frac{f_x \alpha T_1}{\Gamma_h} \quad (22)$$

となる。振動子強度は直接、測定できないが、 $|\chi^{(3)}|$ 、縦緩和時間、均一幅、吸収係数を測定することによって、振動子強度のサイズ依存性を明らかにすることができる。

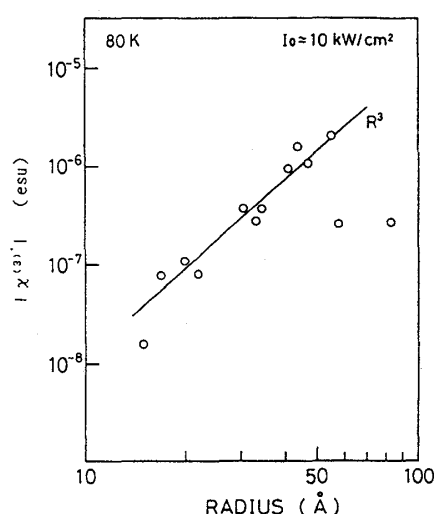


図7  $|\chi^{(3)}|$  のサイズ依存性

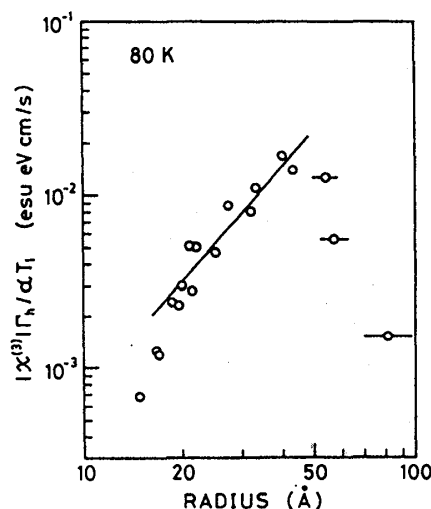


図8 CuClナノ結晶における振動子強度のサイズ依存性 (80K)。直線は $R^{2.2}$ 依存性を示す。

図8は、 $|\chi^{(3)}| \Gamma_h / \alpha T_1$  の平均半径依存性を示す [12]。縦軸は振動子強度に比例した量であるので、振動子強度は約4nm以下では半径の2.2乗に比例して増大するが、それ以上では減少することがわかる。この依存性は発光寿命から得られた依存性 ( $R^{2.1}$ ) と良く一致するが、無限大の球形ポテンシャルを仮定した場合に予想される依存性 ( $R^3$ ) より小さい。これは、主として、ガラスのつくる閉じ込めポテンシャルが有限であることに起因するが、発光寿命と非線形感受率の測定という独立した二つの実験から巨大振動子強度が実験的に確かめられたといえる。また、 $|\chi^{(3)}| \Gamma_h / \alpha T_1$  の実験値から巨大振動子強度の値を見積ることが出来る。CuClバルク結晶における励起子の振動子強度  $f_{z3}$  の値 ( $5.85 \times 10^{-3}$ ) に対する比  $f_x / f_{z3}$  は、平均半径1.5nmに対して  $f_x / f_{z3} = 83$ 、4.0nmに対して1900となる。即ち、半径が1.5~4.0nmの範囲で、バルク結晶に比べ、83倍~1900倍の大きな増大効果が得られたことになる。

## 5. 金属ナノ結晶-誘電体複合系の光応答

金属の板はいわゆる金属光沢を示すが、これは金属中の自由電子がプラズマ振動をしていて、その振動数以下の光を全反射することによる。また、金は黄色っぽい色、銀は白っぽい色、銅は赤い色をしているが、プラズマ振動数がそれぞれの金属で異なるので反射光の色が違ってくことになる。このような金属がコロイドとして (数nmのサイズ) 分散されたガラスはステンドグラスとして古くから知られているが、その

色は金属ナノ結晶中の表面プラズモンに光が共鳴することによって生ずる。金属とガラス自身の複素誘電関数を、それぞれ、 $\epsilon_m(\omega)$ 、 $\epsilon_d(\omega)$ とすると、ナノ結晶を含む複合材料としてのガラスの複素誘電関数 $\epsilon(\omega)$ は、

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_d(\omega) + 3p\epsilon_d(\omega) \frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_d(\omega)}{\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_d(\omega)} \quad (23)$$

と書ける [13]。ここで、 $p$  は複合材料におけるナノ結晶の体積占有率である。金属とガラスの誘電関数の値が異なるので、金属ナノ結晶は入射した光の電場ではなく、次式で表される局所電場を感じる。

$$\begin{aligned} E_L &= \frac{3\epsilon_d(\omega)}{\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_d(\omega)} E_o \\ &= f_1(\omega) E_o \end{aligned} \quad (24)$$

ここで、 $E_o$  は入射した光電場、 $E_L$  はナノ結晶を感じる局所電場であり、 $E_o$  の係数  $f_1$  を局所電場因子と呼ぶ。金属の複素誘電関数の実部を  $\epsilon'_m(\omega)$  として、

$$\epsilon'_m(\omega) + 2\epsilon_d(\omega) = 0 \quad (25)$$

の条件を満たすとき、局所電場は増大する。この条件を満たす光電場の周波数が表面プラズモン共鳴の光周波数  $\omega_s$  である。このプラズモン共鳴における吸収係数は

$$\alpha = p(\omega_s / nc) |f_1|^2 |\epsilon''_m| \quad (26)$$

と書かれ、局所電場因子の 2 乗に依存して増大する。

上記の局所電場効果は、半導体ナノ結晶をマトリックスに分散させた複合材料においても起こり得るはずであるが、(25) 式の左辺が 0 に近づくような誘電関数の組み合わせになっていないので、局所電場効果はほとんど無視できるほど小さい。

ここで、ガラスと銅のナノ結晶から成る複合材料の吸収スペクトルから、プラズモン共鳴がどのように現れるかを見てみよう。図9に示されるように、ガラスの屈折率が1.7の場合には、約565nmに共鳴ピークが観測されるが、屈折率が2.1、2.3と大きくなるとピーク波長は低エネルギー側にシフトし、プラズモン共鳴が(25)式に従って起こることがわかる [14]。

次に、局所電場効果がある場合の非線形感受率を考察しよう。

複合材料としての誘電関数は(23)式で書かれるので、光電場による誘電関数の変化は、マトリックスの誘電率を一定とすると(23)式の変分をとると次のようになる。

$$\begin{aligned} \delta\epsilon &= \left( \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \right)^2 p \delta\epsilon_m = f_1^2 p \delta\epsilon_m \\ \delta\epsilon_m &= 4\pi\chi_m^{(3)} |E_L|^2 \end{aligned} \quad (27)$$

ここで、 $\chi_m^{(3)}$  は金属ナノ結晶自身の非線形感受率である。複合材料の  $\chi^{(3)}$  は次式から

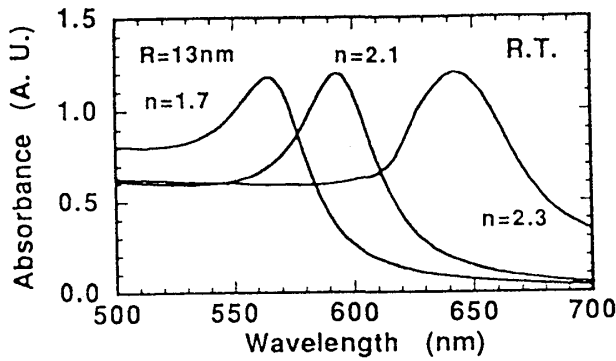


図9 Cuナノ結晶／ガラス複合材料の吸収スペクトル（室温）

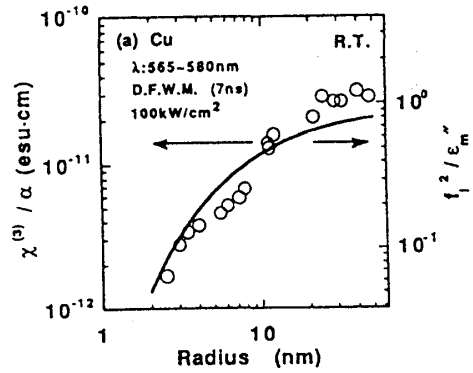


図10 Cuナノ結晶／ガラス複合材料の非線形感受率のサイズ依存性

求められる [13]。

$$\begin{aligned}
 P^{(3)} &= \frac{\delta \varepsilon}{4\pi} E_0 \\
 &= p f_1^2 |f_1|^2 \chi_m^{(3)} |E_0|^2 E_0
 \end{aligned}
 \quad (28)$$

即ち、

$$\chi^{(3)} = p f_1^2 |f_1|^2 \chi_m^{(3)} \quad (29)$$

で与えられ、ナノ結晶を含む複合材料としての感受率は局所電場因子の4乗に比例して増大することになる。

ナノ結晶サイズの異なる試料の共鳴ピークにおける  $\chi^{(3)}$  を測定して、そのサイズ依存性を示した結果が図10である [15]。吸収係数で規格化した感受率  $\chi^{(3)}/\alpha$  は、サイズに依存して増大する。(26) 式と (29) 式から  $\chi_m^{(3)}$  がサイズに依存しないと仮定すると  $\chi^{(3)}/\alpha$  は  $|f_1|^2 / \varepsilon''_m$  に比例するはずであり、図中の曲線で示されるように実験結果はこの関係に一致する。Cuの場合には、局所電場による増大効果 ( $f_i^4$ ) は約5倍であるが、Agの場合は  $10^4$  倍になる。また、 $\chi_m^{(3)}$  の値は、Cu:  $2 \times 10^{-6}$  esu、Ag:  $3 \times 10^{-9}$  esuである。このような増大効果を示す金属ナノ結晶とガラスの複合材料の非線形性は、非常に速い時間応答を示すが、詳細は文献 [16] を参照されたい。

## 6. おわりに

ナノスケールの半導体が示す光物性を中心に述べてきたが、ナノ構造が集合した系に対して1個のナノ構造に比べて十分に大きい広がりをもつ光を照射した場合の統計平均的な光学応答を問題としてきた。現実には我々が与えることができるナノ構造はサイズや形状の分布があったり、マトリックスに担持されているので、個々のナノ構造の電子状態は異なっているはずである。このような一つ一つのナノ構造に着目した分

光や構造の研究は、“プローブ”の大きさをナノスケールにすることによって可能である。走査型近接場光学顕微鏡を用いて、50～200nmの分解能で量子構造の観察や1個の量子ドットからと思われる鋭い発光スペクトルの観測が行われている [17]。また、従来の顕微分光法を用いても単一ナノ結晶の分光を行うことができ、CdSeナノ結晶では非常に鋭い発光スペクトルとそのスペクトル拡散が観測されている

[18]。さらに、分解能を上げるためには、原子スケールの分解能をもつ走査トンネル顕微鏡を用いればよい。探針を表面上の任意の位置に固定して、トンネル分光スペクトルを測定することによって、表面の電子状態の情報が得られる。また、トンネル電流の注入によって表面あるいはナノ構造から発光を起こさせる分光法（走査トンネルルミネセンス分光：STL）もある。Samuelsonらは、STMの探針から注入されたキャリアによるGaAs/AlGaAs量子細線からの発光を観測している [19]。走査電子顕微鏡を用いたカソードルミネセンス分光では、2次電子による広がり、キャリアの拡散などによって、ナノスケールの高分解能を得ることは困難であるが、このSTLではさらに高い分解能で分光することが可能であろう。1個の分子を対象にした単一分子分光が新しい分野を築きつつあるように、今後、ナノプローブを用いた分光から固体の「ナノ光学物性」が発展することを期待したい。

なお、閉じ込められた電子、正孔や励起子の緩和ダイナミクス、非線形性の時間応答など超高速レーザー分光に関する事柄については紙面の都合で省略した。

### 本講義の基礎を学ぶための参考図書

#### (1) 光と物質との相互作用：

「量子力学の基礎と応用」 アムノン・ヤリフ著、野村昭一郎訳

(ワイリー・ジャパン) 第11章～13章

「光物性物理学」 櫛田孝司著（朝倉書店） 第2、3章

#### (2) 励起子、プラズモン：

「現代物理学の基礎：物性Ⅱ」 湯川秀樹監修（岩波書店）

第5章（豊沢 豊著）

「固体物理学」 花村榮一著（裳華房） 第6章

「Theory of Excitons」 Solid State Physics, Suppl. 5. R. S. Knox,  
Academic Press, New York

#### (3) 非線形光学、レーザー分光：

「量子光学」 櫛田孝司著（朝倉書店） 第7、8章

「量子エレクトロニクス入門」 宅間 宏著（培風館） 第6、8章

参考文献

- [1] Y. Kayanuma: Phys. Rev. B38, (1988) 9797.
- [2] R. S. Knox: "Theory of Excitons" Solid State Physics, Suppl. 5. Academic Press, New York, 1963.
- [3] M. Shinada and S. Sugano: J. Phys. Soc. Jpn. 21 (1966) 1936.
- [4] E. Hanamura: Phys. Rev. B37 (1988) 1273.
- [5] E. I. Rashba and G. E. Gurgenishvili: Sov. Phys. Solid State 4 (1962) 759.  
E. I. Rashba: Sov. Phys. Semicon. 8 (1975) 807.
- [6] 張紀久夫、石原一、大淵泰司: 日本物理学会誌 52 (1997) 343.
- [7] T. Takagahara: Phys. Rev. B36 (1987) 9293.
- [8] S. Shmitt-Rink, D. S. Chemla and D. A. B. Miller: Advances in Physics 38 (1989) 89.
- [9] T. Tokizaki, H. Akiyama, M. Takaya, A. Nakamura: J. of Crystal Growth, 117 (1992) 603.
- [10] A. Nakamura, T. Tokizaki, H. Akiyama, T. Kataoka: J. of Luminescence, 53 (1992) 105.
- [11] A. Nakamura, H. Yamada & T. Tokizaki: Phys. Rev. B40 (1989) 8585.
- [12] T. Kataoka, T. Tokizaki and A. Nakamura: Phys. Rev. B48 (1993) 2815.
- [13] F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, U. Kreibig: Appl. Phys. A47 (1988) 347.
- [14] S. Ohmi: unpublished.
- [15] K. Uchida, S. Kaneko, S. Omi, H. Tanji, Y. Asahara, A. J. Ikusihima, T. Tokizaki and A. Nakamura: J. Opt. Soc. Am. B11 (1994) 1236.
- [16] T. Tokizaki, A. Nakamura, S. Kaneko, K. Uchida, S. Omi, H. Tanji and Y. Asahara: Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 941.
- [17] Y. Toda, M. Kourogi, M. Ohtsu, Y. Nagamune, and Y. Arakawa: Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 19.  
齊木敏治: 日本物理学会秋の分科会第2分冊 (1996) P148
- [18] S. A. Emedocles, D. J. Norris and M. G. Bawendi: Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3873.
- [19] L. Samuelson, A. Gustafsson, J. Lindahl, L. Montelius and M. E. Pistol: J. Vac. Sci. Technol. B12 (1994) 2521.